

(19) JAPAN PATENT OFFICE (JP)

(12) Japanese Patent Application Laid-Open (JP-A)

(11) Japanese Patent Application Laid-Open No. 2002-49161

(43) Laid-Open Date: February 15, 2002

Request for Examination: Not requested yet

Number of Claims: 9 (8 pages in total)

(21) Patent Application No. 2000-237099

(22) Patent Application Date: August 4, 2000

(71) Applicant: 397040605

Clariant (Japan) KK

Bunkyo Green Court Center Office 9F, 2-28-8 Hon-Komagome,  
Bunkyo-ku, Tokyo, Japan

(72) Inventor: Takashi Kanda

c/o Clariant (Japan) KK

3810, Chihama, Ohigashi-cho, Ogasa-gun, Shizuoka, Japan

(74) Patent Attorney: 100108350

Hiroki Kaneo (and one more)

(54) TITLE OF THE INVENTION: AN AQUEOUS SURFACTANT  
SOLUTION FOR COATING DEVELOPMENT

(57) Abstract:

[Purpose]

To obtain a miniaturized pattern with a high controllability of a reduced dimension by inhibiting an occurrence of defects in the pattern such as bridging of the pattern and scum during miniaturization of trench patterns and hole patterns, wherein the resist pattern is first formed by a conventional method, then a water-soluble resin coating is applied, the coating is cross-linked by an acid supplied by the resist, and thereafter an uncross-linked part of the coating is dissolved and removed using a developing solution to widen the resist pattern.

[Structure]

A developing solution for the water-soluble resin coating comprises an aqueous solution that includes at least one surfactant selected from the group consisting of N-acyl sarcosinate, N-acyl-N-methyl alaninate, N-acyl taurinate, N-acyl-N-methyl taurinate, fatty acid alkylolamide, and adducts of fatty acid alkylolamide and polyoxyethylene. The aqueous solution may contain a water-soluble solvent.

[Scope of Claim for a Patent]

[Claim 1]

An aqueous surfactant solution for coating development comprising at least one surfactant and one of water and mixture of water and an organic solvent, wherein the surfactant is at least one selected from the group consisting of N-acyl sarcosinate, N-acyl-N-methyl alaninate, N-acyl taurinate, N-acyl-N-methyl taurinate, fatty acid alkylolamide, and an adduct of fatty acid alkylolamide and polyoxyethylene.

[Claim 2]

An aqueous surfactant solution for coating development as in claim 1, in which an acyl group of the surfactant has 10 to 14 carbon atoms.

[Claim 3]

An aqueous surfactant solution for coating development as in one of claims 1 and 2, wherein the surfactant is at least one selected from the group consisting of N-lauroyl sarcosinate, N-lauroyl-N-methyl alaninate, N-lauroyl taurinate, and N-lauroyl-N-methyl taurinate.

[Claim 4]

An aqueous surfactant solution for coating development as in claim 1, wherein a counter ion of one of N-acyl sarcosinate, N-acyl-N-methyl alaninate, N-acyl taurinate, and N-acyl-N-methyl taurinate is one of an organic amine and an organic amine salt.

[Claim 5]

An aqueous surfactant solution for coating development as in

one of claims 1 and 2, wherein (a) the fatty acid alkylolamide and the adduct of fatty acid alkylolamide and polyoxyethylene contain a fatty acid having 6 to 22 carbon atoms and an alkylol group having 1 to 3 carbon atoms; and (b) a number of repeating units of a polyoxyethylene chain of the adduct of fatty acid alkylolamide and polyoxyethylene is 10 or less.

[Claim 6]

An aqueous surfactant solution for coating development as in one of claims 1 to 5, wherein a concentration of the surfactant is 0.01 percent by weight to 10.0 percent by weight.

[Claim 7]

An aqueous surfactant solution for coating development as in one of claims 1 to 6, wherein the organic solvent is at least one organic solvent selected from the group consisting of (a) one of saturated and unsaturated alcohol having 1 to 8 carbon atoms, (b) saturated polyol having one of 2 and 3 hydroxyl groups, (c) unsaturated alkylamine having 1 to 3 carbon atoms, and (d) one of saturated and unsaturated alkanolamine having 1 to 3 carbon atoms.

[Claim 8]

An aqueous surfactant solution for coating development as in one of claims 1 to 7, wherein the mixture of water and the organic solvent has a ratio of water to the organic solvent from 80:20 to 99:1.

[Claim 9]

A process for resist pattern processing comprising the steps of:  
applying a coating on a resist pattern;  
cross-linking the coating with the resist pattern to widen

the resist pattern; and  
removing uncross-linked part of the coating is using a  
developer thereby miniaturizing the resist pattern,  
wherein the developer is the aqueous surfactant solution  
for coating development as in one of claims 1 to 8.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Technical Field Pertinent to the Invention]

The present invention relates to a novel aqueous surfactant solution for coating development. More specifically, it relates to an aqueous surfactant solution for coating development and a process for resist pattern processing using the same for fabrication of semiconductor devices and the like, wherein a resist pattern is formed, then coated, and widened, thereby effectively miniaturizing trench patterns and hole patterns therein.

[0002]

[Description of the Prior Art]

Processing a resist pattern on a substrate is used in a wide range of fields including fabrication of semiconductor devices such as LSI, processing of liquid crystal display surfaces of LCD panels, and manufacturing of circuit boards for thermal heads and the like, as a method to form miniature devices or conduct microfabrication. In resist pattern processing, manufacturers employ so-called photolithography, wherein activation beams such as ultraviolet rays, far ultraviolet rays, excimer lasers, x-rays, electron beams, and the like are irradiated and a photosensitive resin composition is selectively exposed to the activation beams, followed by a developing process. In photolithography, a positive or negative photosensitive resin

composition is used to form a resist pattern. As semiconductor devices and the like become highly integrated in the last several years, line width and line spacing required for fabrication processes are all the more reduced, leading to incorporation of exposure apparatuses that use g-line, i-line, excimer laser, and other short-wavelength light sources, and of phase-shift masks for exposure. However, conventional photolithography technologies that depend on exposure face difficulties in forming fine resist patterns below the limitation determined by the wavelength used, and the cost for exposure apparatuses that incorporate shorter wavelengths or apparatuses utilizing phase-shift masks is high. Therefore, in order to avoid using such expensive systems, intensive research has been done to reduce the dimension of resist patterns using conventional positive or negative photosensitive resin compositions and conventional pattern forming apparatuses, as reported in, for example, Japanese Patent Application Laid-Open (JP-A) No. 05-241348, JP-A No. 06-250379, JP-A No. 10-73927, JP-A No. 11-204399 and others. Methods described in these publications use conventional photosensitive resin compounds and conventional processes to form a pattern. After the formation, a coating is applied on the resist pattern. Then the resist is heated and/or exposed to enable an acid that is either produced or existent in the resist to diffuse into the coating, so that the diffused acid forms cross-links and hardens the coating. An uncross-linked part of the coating is then removed so that the resist pattern widens, reducing the dimension of resist pattern spacing and the size of hole patterns, thereby miniaturizing the resist pattern and form a fine resist pattern that effectively overcome the resolution limitations.

[0003]

The miniaturized pattern formation methods mentioned above

utilizes water-soluble photosensitive resin compositions or water-soluble non-photosensitive resin compositions that can be cross-linked with an acid. It also uses water or a mixture of water and an organic solvent to develop and remove an uncross-linked part of the coating. However, when using water or a mixed solution of water and an organic solvent as a developer, excessive insolubility of the coating result in issues such as pattern defect due to formation of bridges in the resist pattern after development, residues such as scum remaining after development, and re-adhesion of components of the water-soluble resin compositions having one or more hydrophobic groups on the wafer as the components remain undissolved during development (Fig. 1 and Fig. 2). In addition, when such bridging and scum occur, it becomes difficult to control with regards to reproducibility and uniformity of pattern dimensions after miniaturization, although in some cases the difficulties can be averted by applying conventional methods such as discharging a large amount of a developer solution comprising water or a mixture of water and an organic solvent or conducting a number of puddle developments repeatedly. Therefore, enhancements on these pattern miniaturization methods that improve yield, simplify operation, and stabilize processes are desired.

[0004]

Further more, when a water-soluble resin composition that can be cross-linked with an acid to form a non-soluble layer is used as a coating material, factors of the underlying resist pattern such as coexistence of different pattern dimensions, pattern density variance, and layout may result in concentration differences of acid being produced in different sections of the underlying resist pattern, leading to decreased controllability of the dimension of the obtained pattern.

Additionally, if a solution in which the coating is highly soluble, for example, a mixed solution of water and an organic solvent, is used as a developer, differences in pattern conformation simply lead to different dissolving rates, thus lowering the controllability of pattern dimension. In order to avoid this issue, exposure pattern designs including pattern dimension and pattern layout of the underlying resist require some modification. Therefore, from the aspect of cost and simplicity of semiconductor device fabrication, improvements are needed.

[0005]

The resist pattern forming processes are specifically described here. In JP-A No. 10-73927, for example, water or tetramethyl ammonium hydroxide (TMAH) aqueous solution is used in order to develop a coating comprising a water-soluble resin composition, and in the JP-A No. 11-204399, it is reported that a coating including a water-soluble resin compound is developed with a highly soluble solution comprising water and an organic solvent, and a solution of low solubility, such as water, is then applied to rinse the coating. The latter publication refers to the addition of surfactants to the highly soluble solution, but it does not specify what kind of surfactants being added nor refer to any effect of using the surfactants. By using these conventional methods, issues of development defect and pattern defect may arise, and dimension controllability of miniaturized resist patterns is insufficient. Therefore, the current circumstances are that dimension controllability of obtained resist patterns cannot be greatly enhanced due to the difficulties in forming a coating without affecting the underlying resist pattern or miniaturized resist pattern or being affected by the dimension or layout of the underlying resist pattern.

[0006]



Furthermore, while JP-A No. 11-204399 refers to the addition of surfactants to a developer, adding surfactants to a developing solution is problematic because air bubbles form during development when developer is discharged on a wafer and the air bubbles that are formed cannot be removed entirely from the developer. Consequently, these problems may result in an uneven development process and in forming a pattern with low dimension controllability. Therefore, surfactants for developers should have low foaming or high defoaming capability so that bubbles disappear after they are formed.

[0007]

[Problem to be Solved by the Invention]

An object of the present invention is to provide an aqueous surfactant solution for coating development that does not have the issues mentioned above and a process for resist pattern processing using the same. In other words, a first object of the present invention is to provide an aqueous surfactant solution that greatly enhances the controllability of pattern dimensions and a method for pattern forming using the same for pattern forming methods wherein a resist pattern is coated and then widened in order to reduce the size of trench patterns and hole patterns below the resolution limitations effectively. The aqueous surfactant solution inhibits bridging due to excessive cross-linking reaction, forming of development residue including scum, and re-adhesion of undissolved substances. Additionally, the aqueous surfactant solution does not affect the underlying resist pattern or miniaturized (reduced) resist pattern, is not affected by the dimension or pattern layout of the underlying pattern, and is free from non-uniform development that originates in foamability (capability to produce foam) of the developer.

[0008]

[Means for Solving Problem]

Following intensive studies and discussions, the present inventors found out that in a pattern forming method for miniaturizing a resist pattern wherein the resist pattern is formed in a conventional process, coated, and then widened in order to reduce pattern dimension, occurrence of development defect and pattern defect such as bridging and scum can be inhibited and that higher controllability of dimensions in pattern miniaturization can be achieved when using an aqueous developer solution that includes surfactants having specific structures, and thus accomplished the present invention.

[0009]

Specifically, the present invention is an aqueous surfactant solution for coating development and a process for resist pattern processing comprising following compositions and conditions.

- (1) An aqueous surfactant solution for coating development comprising one or more surfactants and one of water and mixture of water and an organic solvent, wherein the surfactants are selected from the group consisting of N-acyl sarcosinate, N-acyl-N-methyl alaninate, N-acyl taurinate, N-acyl-N-methyl taurinate, fatty acid alkylolamide, and adducts of fatty acid alkylolamide and polyoxyethylene.
- (2) An aqueous surfactant solution for coating development as described in (1), in which an acyl group of the surfactant has 10 to 14 carbon atoms.

[0010]

- (3) An aqueous surfactant solution for coating development as

described in one of (1) and (2), comprising at least one surfactant selected from the group consisting of N-lauroyl sarcosinate, N-lauroyl-N-methyl alaninate, N-lauroyl taurinate, and N-lauroyl-N-methyl taurinate.

- (4) An aqueous surfactant solution for coating development as described in (1), in which a counter ion of one of N-acyl sarcosinate, N-acyl-N-methyl alaninate, N-acyl taurinate, and N-acyl-N-methyl taurinate is one of an organic amine and an organic amine salt.

[0011]

- (5) An aqueous surfactant solution for coating development as described in one of (1) and (2), in which (a) the fatty acid alkylolamide and the adducts of fatty acid alkylolamide and polyoxyethylene contain a fatty acid having 6 to 22 carbon atoms and an alkylol group having 1 to 3 carbon atoms; and (b) a number of repeating units of a polyoxyethylene chain of the adducts of fatty acid alkylolamide and polyoxyethylene is 10 or less.
- (6) An aqueous surfactant solution for coating development as described in one of (1) to (5), in which a concentration of the surfactant is 0.01 weight percent to 10.0 weight percent.

[0012]

- (7) An aqueous surfactant solution for coating development as described in one of (1) to (6), in which the organic solvent comprises at least one organic solvent selected from the group consisting of one of saturated and unsaturated alcohol having 1 to 8 carbon atoms, saturated polyol having one of 2 and 3 hydroxyl groups, unsaturated alkylamine having 1 to 3 carbon

atoms, and one of saturated and unsaturated alkanolamine having 1 to 3 carbon atoms.

- (8) An aqueous surfactant solution for coating development as described in one of (1) to (7), in which the mixture of water and the organic solvent has a ratio of water to the organic solvent from 80:20 to 99:1.

[0013]

- (9) A method for resist pattern processing using as a developer an aqueous surfactant solution for coating development as described in one of (1) to (8), wherein the coating is applied to a resist pattern, the resist pattern is widened by cross-linking of the coating, and an uncross-linked part of the coating is removed by the developer, thereby miniaturizing the resist pattern.

[0014]

This and the following sections describe the present invention in further detail. An aqueous surfactant solution of the present invention employs at least one surfactant selected from the group consisting of N-acyl sarcosinate, N-acyl-N-methyl alaninate, N-acyl taurinate, N-acyl-N-methyl taurinate, fatty acid alkylolamide, and adducts of fatty acid alkylolamide and polyoxyethylene, wherein an acyl group of the surfactants having, preferably, 10 to 14 carbon atoms.

[0015]

Examples of surfactants preferably employed for the aqueous surfactant solution of the present invention are listed here. N-acyl sarcosinates include, for example, coconut oil fatty acid sarcosinate, lauroyl sarcosinate, myristoyl sarcosinate, and oleoyl sarcosinate.

N-acyl-N-methyl alaninates include, for example, coconut oil fatty acid methyl alaninate, lauroyl methyl alaninate, myristoyl methyl alaninate, and oleoyl methyl alaninate. N-acyl taurinates include, for example, N-lauroyl taurinate, N-myristoyl taurinate, and N-oleoyl taurinate. N-acyl-N-methyl taurinates include, for example, N-lauroyl-N-methyl taurinate, N-myristoyl-N-methyl taurinate, and N-oleoyl-N-methyl taurinate. Fatty acid alkylolamide and adducts of fatty acid alkylolamide and polyoxyethylene include, for example, coconut oil fatty acid monoethanolamide, coconut oil fatty acid diethanolamide, lauric monoethanolamide, lauric diethanolamide, myristic monoethanolamide, myristic diethanolamide, stearic monoethanolamide, stearic diethanolamide, palmitic monoethanolamide, palmitic diethanolamide, oleic monoethanolamide, oleic diethanolamide, palm kernel oil fatty acid monoethanolamide, palm kernel oil fatty acid diethanolamide, lauric monoisopropanolamide, myristic monoisopropanolamide, stearic monoisopropanolamide, palmitic monoisopropanolamide, oleic monoisopropanolamide, palm kernel oil fatty acid monoisopropanolamide, and adducts of these substances and polyoxyethylene.

[0016]

Of these surfactants, it is preferable for N-acyl sarcosinate, N-acyl-N-methyl alaninate, N-acyl taurinate, and N-acyl-N-methyl taurinate to have a lauroyl group for their acyl group, and it is preferable for fatty acid alkylolamide and adducts of fatty acid alkylolamide and polyoxyethylene to have a lauroyl group for acyl group in their fatty acid. More specifically, N-lauroyl sarcosinate, N-lauroyl-N-methyl alaninate, N-lauroyl taurinate, N-lauroyl-N-methyl taurinate, lauric monoethanolamide, lauric

diethanolamide, and the like are the more preferred surfactants.

[0017]

Of these surfactants, N-acyl sarcosinate, N-acyl-N-methyl alaninate, N-acyl taurinate, and N-acyl-N-methyl taurinate can have a basic ion of any kind as their counter ion, but an organic amine or an organic amine salt is preferred. Organic amines that are used as counter ions in surfactants for the present invention include, for example, alkanolamines such as monoethanolamine, diethanolamine, triethanolamine, N-methyl ethanolamine, and N-ethyl ethanolamine, and alkylamines such as monoethylamine, diethylamine, and triethylamine. Organic amine salts include, for example, tetramethyl ammonium hydroxide and tetraethyl ammonium hydroxide.

[0018]

These surfactants can be used either as the only content or as a mixture of two or more to form an aqueous solution, the amount of which is not limited provided that the formed aqueous solution is homogeneous. It is, however, more effective for the aqueous surfactant solution of the present invention to have its surfactant content in the range of from 0.01 weight percent to 10.0 weight percent, and more preferably from 0.1 weight percent to 0.5 weight percent.

[0019]

It is preferred to remove organic impurities, metal ions, and chloride ions among others from the surfactants for the present invention by means of distillation, salting out, recrystallization, ion exchange, desalination through ultrafiltration, filtration, and various adsorption treatments among others. However, preservatives may be added and used for preservation concerns.

[0020]

Although water is preferable as the solvent of the aqueous surfactant solution for the present invention, a water-soluble organic solvent can be mixed if the surfactant has low solubility, has high foamability, or spreads insufficiently over a resist pattern. While there is no limitation as to what organic solvents may be used provided that they are soluble in water, it is more effective to use (a) saturated or unsaturated alcohols having 1 to 8 carbon atoms such as methanol, ethanol, propanol, and isopropanol, (b) saturated polyols containing 2 to 3 hydroxyl groups such as ethylene glycol, diethylene glycol, and glycerol, (c) saturated or unsaturated alkylamines containing 1 to 3 carbon atoms such as monomethylamine, dimethylamine, trimethylamine, monoethylamine, ethanolamine, and diethanolamine, (d) alkylamine salts such as tetramethyl ammonium salt, and (e) a combination of two or more of these solvents. Concentration of these organic solvents in the formed mixture has no specific limit provided that the organic solvents are miscible with water at such concentration. However, a preferred concentration range of the organic solvent in the aqueous surfactant solution for the present invention is from 1.0 weight percent to 20.0 weight percent, and a range of from 1.0 weight percent to 5.0 weight percent is further preferred.

[0021]

No specific limitation is applied to water, wherein surfactants of the present invention and organic solvents are dissolved. It is preferred to use distillation, ion exchange, filtration, and various adsorption treatments in order to remove organic impurities, metal ions, and chloride ions. In addition, it is preferred that the aqueous

surfactant solution of the present invention be given the same kind of treatments as mentioned above and be free of solid substances larger than quarter-micron.

[0022]

As to the development of coating using the aqueous surfactant solution of the present invention, a process similar to conventional well-known methods for resist development can be used, and a developing apparatus for conventional resist development may also be used. In general, methods like puddle development and shower development are implemented to develop using developing nozzles such as soft impact nozzle and to rinse off remaining surfactant on the surface of or inside a resist pattern using pure water after development. At the rinsing process, alcohols including ethanol and isopropanol, organic amines such as triethylamine, and organic amine salts such as tetramethyl ammonium salt can be added to the pure water to rinse the resist pattern. Further more, the pattern may be baked in order to remove water from the pattern after these development processes.

[0023]

Additionally, in order to further enhance the effectiveness of the aqueous surfactant solution of the present invention, it is preferred to control solution temperature, discharge pressure and discharge time from the nozzle, and humidity and temperature inside the development apparatus within a suitable range.

[0024]

Coating resin compositions that have been reported to date works efficiently with the aqueous surfactant solution of the present



invention without any specific limitation. AZ R200 by Clariant (Japan) KK can be listed among others as commercially available products, which can easily be purchased.

[0025]

[Examples]

To further describe the present invention in detail, the following section is dedicated to examples and comparative examples. However, the examples do not limit the aspects of the present invention.

[0026] Preparation of aqueous surfactant solutions

Aqueous surfactant solutions A and B are prepared by mixing all components at rates as specified below, stirring the mixture sufficiently to dissolve, and filtrating the solution using 0.1 micrometer filters.

Aqueous surfactant solution A

N-lauroyl sarcosine triethanolamine	5.0
water	95.0

Aqueous surfactant solution B

N-lauroyl-N-methyl alanine triethanolamine	5.0
water	95.0

[0027] Comparative developers

As a comparative developer with the aqueous surfactant solutions A and B, commercially available AZ R2 Developer, an aqueous solution of organic solvents containing no surfactant, by Clariant (Japan) KK is used (Note that hereafter, AZ is a registered trademark). Additionally, AZ 600MIF and AZ AQUATAR by

Clariant (Japan) KK are employed as comparative developers that contain surfactants that are different from the surfactants of the present invention.

[0028] Formation of line-and-space patterns and contact hole patterns

AZ DX5400P, a positive photosensitive resin composition by Clariant (Japan) KK, is applied on an HMDS treated 6-inch wafer using a spin coater (MK-V) by Tokyo Electron Limited. The wafer is then prebaked at 90°C for 60 seconds using a hotplate to form a resist layer of about 0.54 micrometers. After prebake, an exposure apparatus (FPA-3000 EX5 by Canon Inc., NA=0.63) having an exposure wavelength of KrF laser (193 nm) and various patterns of uniform line-and-space width are used to expose the wafer. Then the wafer undergoes a post-exposure bake (PEB) with a hotplate at 110°C for 90 seconds. In the final step, an alkaline developer (AZ 300MIF Developer, an aqueous solution of 2.38 weight percent hydroxyl tetramethyl ammonium) by Clariant (Japan) KK is used for spray puddle development at 23°C for 1 minute to obtain a positive resist pattern.

[0029] Formation of contact hole patterns

AZ DX3200SC, a positive photosensitive resin composition by Clariant (Japan) KK, is applied on an HMDS treated 6-inch wafer using the spin coater (MK-V) by Tokyo Electron Limited. The wafer is then prebaked at 80°C for 90 seconds using a hotplate to form a resist layer of about 0.76 micrometers. After prebake, an exposure apparatus (FPA-3000 EX5 by Canon Inc., NA=0.63) having an exposure wavelength of KrF laser (193 nm) and various patterns of uniform hole diameter are used to expose the wafer. Then the wafer undergoes a post-exposure bake (PEB) with a hotplate at 110°C for 60

seconds. In the final step, an alkaline developer (AZ 300MIF Developer, an aqueous solution of 2.38 weight percent hydroxyl tetramethyl ammonium) by Clariant (Japan) KK is used for spray puddle development at 23°C for 1 minute to obtain a positive resist pattern.

[0030] Examples 1 and 2 and comparative example 1

AZ R200 by Clariant (Japan) KK is applied over the line-and-space patterns and hole patterns as prepared above using the spin coater (MK-V) by Tokyo Electron Limited and baked at 85°C for 70 seconds using a hotplate to obtain a water-soluble resin coating of 0.4 micrometers. Then the resist patterns are treated with a mixing-bake, a baking process to allow the resist and the coating to react, at 115°C for 70 seconds using a hotplate to enable cross-linking of the water-soluble resin. Following this step, the aqueous surfactant solutions A, B, and AZ R2 Developer are used for puddle-developing at 23°C for 1 minute to peel uncross-linked layer off and form an insoluble cross-linked layer of the water-soluble resin coating above the line-and-space patterns and contact hole patterns. The patterns are then baked at 110°C for 70 seconds to desiccate. Assessments of dimension reduction and development residue are made for the reduced patterns that are formed through these steps as described in the following section. Results are shown in Table 1.

[0032] Assessment of reduced dimension

Using a high-precision visual wafer inspection system (S-9200) by Hitachi Ltd., spacing widths of the line-and-space patterns and hole diameters of the hole patterns have been measured before and after formation of the insoluble layer, and reduction of dimensions have been evaluated using reduction percentage, which can be derived

from the following equation.

$$\text{Reduction percentage} = \{[(\text{dimension before formation of an insoluble layer}) - (\text{dimension after formation of an insoluble layer})] / (\text{dimension before formation of an insoluble layer})\} \times 100$$

[0032] Assessment of development residue occurrence

Using a high-precision visual wafer inspection system (S-9200) by Hitachi Limited, 100 sections distributed over the whole surface of each silicon wafer have been observed before and after formation of an insoluble layer to count the number of sections in which development residues including bridging and scum have been generated. The evaluation of development residue occurrence is made according to these numbers. An example of a contact hole pattern and another of a line-and-space pattern that have development residues are shown in figures 1 and 2. However, the extent of the occurrence of development residues is not the issue in verifying the occurrence, therefore a section being observed to have a minimal residue is counted as one.

[0033]

[Table 1]

Type of Pattern	Example Nos. and Comparative Example No.	Type of aqueous surfactant solution	Pattern Dimension (micrometer)		Reduction Percentage (%)	Number of development residue occurrence (sections / 100 sections)
			Before Reduction	After Reduction		
Contact Hole	Example 1	A	0.219	0.137	37.4	0
	Example 2	B	0.221	0.142	35.7	2
	Comparative Example 1	R2 Developer	0.219	0.151	31.1	48
Line-and-Space	Example 1	A	0.221	0.126	43.0	1
	Example 2	B	0.220	0.132	40.0	0
	Comparative Example 1	R2 Developer	0.220	0.142	35.5	100

[0034]

It is understood from the Table 1 shown above that aqueous surfactant solutions for coating development of the present invention inhibit generation of pattern defects and have high controllability of dimension reduction.

[0035] Examples 3 and 4 and comparative examples 2, 3, and 4 (assessment of foamability 1)

A water-soluble resin is applied over the line-and-space patterns and hole patterns as prepared above using the spin coater (MK-V) by Tokyo Electron Limited and baked at 85°C for 70 seconds using a hotplate to obtain a water-soluble resin coating of about 0.4 micrometers. Then the resist patterns are treated with a mixing-bake

at 115°C for 70 seconds using a hotplate to enable cross-linking of the water-soluble resin. Following this step, the aqueous surfactant solutions A, B, AZ R2 Developer, AZ 600MIF, and AZ AQUATAR are spread over the patterns at 23°C. Air bubbles that are formed during this step have been observed with the eye. Results are shown in column “Foamability above wafer” in Table 2.

[0036]

Assessment of foamability 1 has been made using criteria wherein foamability is considered “high” when small bubbles have been formed throughout the surface of the wafer, “medium” when small bubbles are formed only at and near the edge of the wafer (total area smaller than 10 percent of the whole surface of the wafer), and “low” when extremely small number of small bubbles are formed.

[0037] Examples 5 and 6 and comparative examples 5, 6, and 7 (assessment of foamability2)

Foamability assessment of aqueous surfactant solutions have been made using a different method from the assessment of foamability 1, wherein 12 g of the aqueous surfactant solutions A, B, R2 Developer, AZ 600MIF, and AZ AQUATAR are poured into respective glass containers, stirred for 30 seconds or more, and observed with the eye to determine the time needed for all air bubbles to disappear. Results are shown in column “Foamability under shaking” in Table 2.

[0038]

[Table 2]

Type of aqueous surfactant solution	Foamability above wafer	Foamability under shaking (time)
A	Low (example 3)	0.5 (example 5)
B	Low (example 4)	1.0 (example 6)
R2 Developer	None (comparative example 2)	0 (comparative example 5)
AZ 600MIF	Low (comparative example 3)	0.5 (comparative example 6)
AZ AQUATAR	High (comparative example 4)	24.0 (comparative example 7)

[0039]

It is understood from the Table 2 that aqueous surfactant solutions of the present invention have the same or lower foamability compared with aqueous surfactant solutions currently used as developers.

#### [Effects of the Invention]

As described above in detail, in a process for resist pattern processing wherein a resist pattern is formed, coated, and then widened using a conventional method in order to effectively miniaturize trench patterns and hole patterns, the use of the aqueous surfactant solutions of the present invention as developers inhibits the occurrence of development residues and pattern defects and enables formation of a coating having excellent dimension controllability of pattern miniaturization. Furthermore, in the field of semiconductor device fabrication, wherein the devices have become ever more highly integrated in the recent years, the aqueous surfactant solutions of the present invention enables a high yield of microfabrication without

investments in large-scale equipment.

[Brief Description of Drawings]

[Fig. 1]

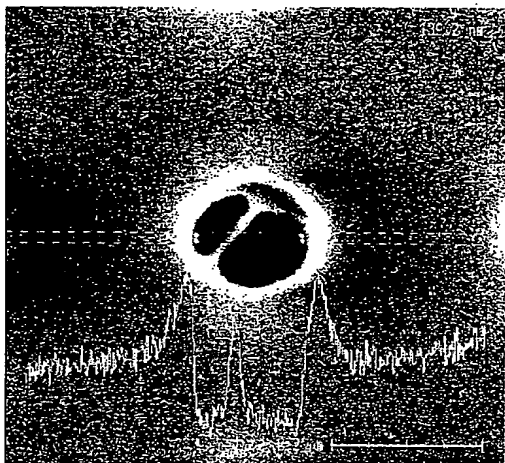
A microscopic view of a contact hole pattern having development residues

[Fig. 2]

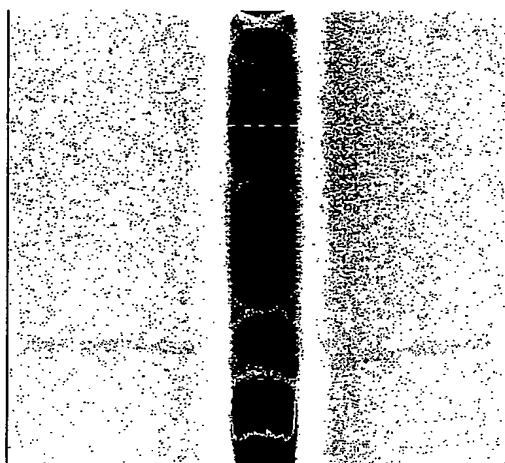
A microscopic view of a line-and-space pattern having development residues



[Fig. 1]



[Fig. 2]



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-49161

(P2002-49161A)

(43)公開日 平成14年2月15日(2002.2.15)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード <sup>*</sup> (参考)
G 0 3 F 7/40	5 1 1	G 0 3 F 7/40	5 1 1 2 H 0 9 6
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	5 7 0 5 F 0 4 6

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 8 頁)

(21)出願番号	特願2000-237099(P2000-237099)	(71)出願人	397040605 クラリアント ジャパン 株式会社 東京都文京区本駒込二丁目28番8号 文京 グリーンコート センターオフィス9階
(22)出願日	平成12年8月4日(2000.8.4)	(72)発明者	神田 崇 静岡県小笠郡大東町千浜3810 クラリアン ト ジャパン 株式会社内
		(74)代理人	100108350 弁理士 鎌尾 宏紀 (外1名) Fターム(参考) 2H096 AA25 BA05 EA03 EA05 HA30 LA30 5F046 AA28 LA12

(54)【発明の名称】 被覆層現像用界面活性剤水溶液

(57)【要約】

【課題】 従来の方法で形成されたレジストパターンに水溶性樹脂被覆層を施し、この被覆層をレジストから供給される酸により架橋した後、被覆層の未架橋部を現像液により溶解除去することによりレジストパターンを太らせ、トレンチパターンやホールパターンを実効的に微細化する際に、パターンのブリッジングやスカムなどによるパターン欠陥の発生を抑制し、縮小寸法制御性の高い微細化パターンを得る。

【構成】 水溶性樹脂被覆層の現像液として、N-アシルサルコシネート、N-アシル-N-メチルアラニネート、N-アシルタウリネート、N-アシル-N-メチルタウリネート、脂肪酸アルキロールアミドおよび脂肪酸アルキロールアミドポリオキシエチレン付加物から選ばれた少なくとも1種の界面活性剤を含有する水溶液を用いる。この水溶液には水に溶解する溶剤が含まれていてもよい。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 界面活性剤および水あるいは水と有機溶剤の混合物からなる被覆層現像用界面活性剤水溶液において、前記界面活性剤が N-アシルサルコシネート、N-アシル-N-メチルアラニネート、N-アシルタウリネート、N-アシル-N-メチルタウリネート、脂肪酸アルキロールアミドおよび脂肪酸アルキロールアミドポリオキシエチレン付加物から選ばれた少なくとも 1 種からなることを特徴とする被覆層現像用界面活性剤水溶液。

【請求項 2】 前記界面活性剤中のアシル基の炭素原子数が 10～14 であることを特徴とする請求項 1 記載の被覆層現像用界面活性剤水溶液。

【請求項 3】 請求項 1 または 2 に記載の被覆層現像用界面活性剤水溶液において、界面活性剤が N-ラウロイルサルコシネート、N-ラウロイル-N-メチルアラニネート、N-ラウロイルタウリネートおよび N-ラウロイル-N-メチルタウリネートから選ばれた少なくとも 1 種であることを特徴とする被覆層現像用界面活性剤水溶液。

【請求項 4】 請求項 1 に記載の被覆層現像用界面活性剤水溶液において、N-アシルサルコシネート、N-アシル-N-メチルアラニネート、N-アシルタウリネートおよび N-アシル-N-メチルタウリネートの対イオンが有機アミンまたは有機アミン塩であることを特徴とする被覆層現像用界面活性剤水溶液。

【請求項 5】 請求項 1 または 2 記載の被覆層現像用界面活性剤水溶液において、脂肪酸アルキロールアミドおよび脂肪酸アルキロールアミドポリオキシエチレン付加物中の脂肪酸の炭素数は 6～22 であり、アルキロール基の炭素数は 1～3 であり、脂肪酸アルキロールアミドポリオキシエチレン付加物中のポリオキシエチレン鎖の繰り返し単位数は 10 以下であることを特徴とする被覆層現像用界面活性剤水溶液。

【請求項 6】 請求項 1～5 のいずれかに記載の被覆層現像用界面活性剤水溶液において、界面活性剤の濃度が 0.01～10.0 重量パーセントであることを特徴とする被覆層現像用界面活性剤水溶液。

【請求項 7】 上記請求項 1～6 のいずれかに記載の被覆層現像用界面活性剤水溶液において、有機溶剤が、炭素原子数 1～8 の飽和または不飽和アルコール、水酸基数が 2 または 3 の飽和多価アルコール、炭素原子数 1～3 の飽和または不飽和アルキルアミン、炭素原子数 1～3 の飽和または不飽和アルカノールアミンから選ばれた少なくとも 1 種からなることを特徴とする被覆層現像用界面活性剤水溶液。

【請求項 8】 請求項 1～7 のいずれかに記載の被覆層現像用界面活性剤水溶液において、水と有機溶剤の混合物の水：有機溶剤の混合比が 80：20～99：1 であることを特徴とする被覆層現像用界面活性剤水溶液。

【請求項 9】 レジストパターンに被覆層をほどこし、被覆層の架橋によりレジストパターンを太らせ、未架橋被覆層を現像液により除去することによりパターンを実効的に微細化するパターン形成方法において、該現像液として、請求項 1～8 のいずれかに記載の被覆層現像用界面活性剤水溶液を用いることを特徴とするパターン形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

10 【発明の属する技術分野】本発明は、新規な被覆層現像用界面活性剤水溶液に関し、さらに詳細には、半導体素子の製造などにおいて、レジストパターンを形成した後、被覆層をほどこし、レジストのパターンを太らせることにより、トレンチパターンやホールパターンを実効的に微細化するレジストパターンの形成方法において用いられる、被覆層現像用界面活性剤水溶液およびこの界面活性剤水溶液を用いる微細化レジストパターンの形成方法に関する。

【0002】

20 【従来の技術】LSI などの半導体素子の製造や、LCD パネルの液晶表示面の作成、サーマルヘッドなどの回路基板の製造等を初めとする幅広い分野において、微細素子の形成あるいは微細加工を行うため、基板上にレジストパターンを形成することが行われている。このレジストパターンの形成においては、紫外線、遠紫外線、エキシマレーザー、X 線、電子線等の活性光線にて感光性樹脂組成物を選択的に照射、露光した後、現像処理を行う、いわゆるフォトリソグラフィー法が利用されている。このフォトリソグラフィー法においては、レジストパターンを形成するためにポジ型またはネガ型の感光性樹脂組成物が用いられている。近年、半導体デバイスなどの高集積化に伴い、製造プロセスに要求される配線および分離幅はますます微細化されてきており、これに対応すべく g 線、i 線、エキシマレーザー等の短波長光源を利用した露光装置が使用され、また露光の際に位相シフトマスク等を用いることも行われている。しかし、従来の露光によるフォトリソグラフィー技術では、その波長限界を越える微細なレジストパターンを形成することは困難であるし、また短波長用の露光装置や位相シフトマスク等を用いる装置は高価である。このため、このような高価な装置を用いることなく、また従来公知のポジ型あるいはネガ型感光性樹脂組成物を用い、従来公知のパターン形成装置を用いることによりレジストパターンを実効的に微細化する方法が鋭意研究され、例えば特開平 5-241348 号公報、特開平 6-250379 号公報、特開平 10-73927 号公報、特開平 11-204399 号公報などにより報告されている。これら公報に記載された方法は、従来の感光性樹脂組成物を用い、従来法によりパターン形成を行った後、形成されたレジストパターン上に被覆層を施し、レジストの加熱お

よび／または露光により、レジスト中に生成された酸はいはレジスト中に存在する酸を前記被覆層へ拡散させ、この拡散された酸により被覆層を架橋、硬化させ、その後未架橋の被覆層を除去することによりレジストパターンを太らせ、結果としてレジストパターン間の幅を狭くし、レジストパターンの分離サイズあるいはホール開口サイズを縮小してレジストパターンの微細化を図り、実効的に解像限界以下の微細レジストパターンを形成する方法である。

【0003】上記の如き微細パターン形成方法においては、被覆層形成用組成物として、酸により架橋可能な水溶性の感光性樹脂組成物あるいは非感光性の水溶性樹脂組成物などが用いられ、また未架橋の被覆層を現像、除去するため水あるいは水と有機溶剤との混合溶液などが用いられる。しかし、現像液として水や水と有機溶剤との混合溶液を用いる場合、被覆層が過度に不溶化されていると、現像後のレジストパターンにブリッジングが形成されたり、現像時スカム等の現像残渣物を生じたり、被覆層用水溶性樹脂組成物中の疎水基を含有する成分が現像時に未溶解物としてウェハ表面に再付着し、パターン欠陥を生じるなどの問題がある（図1および図2）。また、このようなブリッジングやスカムが発生する場合、多量の水や水と有機溶剤からなる現像液を吐出する、またはバドル現像回数を増やすような既存の手法を応用することで回避可能なケースがあるものの、微細化後のパターン寸法の再現性や均一性の面で制御が困難であり、歩留まりの向上、操作の簡便化、プロセス安定化のために改善が望まれてきた。

【0004】また、被覆層を形成する材料として、酸により架橋して不溶化層を形成する水溶性樹脂組成物が使用される場合、下地のレジストパターン中に異なったパターン寸法を有するパターンが混在するとか、パターンの疎密があるとか、あるいはパターンの配列などによっては、下地のレジストパターン中に発生する酸の濃度が場所により異なり、これにより被覆層中の架橋密度に相違が生じて、得られるパターンの寸法制御性が低下してしまう。更に、現像液として、水と有機溶剤の混合溶液など被覆層に対し高い溶解性を有する溶液を使用した場合、上記のパターン配座が異なると単純にその溶解速度に相違が生じてしまい、結果的に得られるパターンの寸法制御性が低下してしまう。実質的にこのような問題を回避しようとする、下地レジストのパターン寸法やパターン配置といった露光パターンの設計に若干の変更を施す必要が生じ、半導体素子製造のコストや簡便さの面から改善が望まれている。

【0005】上記微細化レジストパターン形成方法を具体的に示すと、例えば、特開平10-73927号公報には水溶性樹脂組成物からなる被覆層を現像するため、水あるいはTMAH（水酸化テトラメチルアンモニウム）水溶液を用いることが、また特開平11-2043

99号公報には、水溶性樹脂組成物からなる被覆層を、水と有機溶剤からなる溶解性の高い溶液で現像した後、溶解性の低い溶液、例えば水でリンスする方法が記載されている。また、後者には溶解性の高い溶液に、界面活性剤を含有させることも記載されているが、界面活性剤としてどのようなものを用いるか具体的に記載がないし、界面活性剤を用いた効果についても記載がない。これら従来方法によっては、現像欠陥、パターン欠陥の問題が生ずる場合があるし、得られる微細化レジストパターンの寸法制御性は十分でなく、下地レジストパターンや縮小後のレジストパターンへの影響なく、また、下地レジストパターンの寸法や配置等に依存せずに被覆層を形成し、得られるレジストパターンの寸法制御性を大きく改善することができないのが現状である。

【0006】なお、特開平11-204399号公報には、界面活性剤を現像液中に含有させることが記載されているが、現像液に界面活性剤を含有させた場合、現像時に現像液をウェハ上に吐出させた際に気泡が発生するとか、発生した気泡が現像剤中から抜けきれないという問題があり、これにより不均一な現像処理が行われ、寸法制御性の低いパターンが形成されてしまうことがある。このため、現像剤に用いる界面活性剤としては、低発泡性あるいは一旦発泡しても高消泡性のものが望まれる。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記したごとき問題点を有さない被覆層現像用界面活性剤水溶液およびこの界面活性剤水溶液を用いる微細化レジストパターンの形成方法を提供することを目的とするものである。すなわち、本発明の第一の目的は、レジストパターン上に被覆層をほどこし、レジストのパターンを太らせることにより、トレンチパターンやホールパターンを実効的に限界解像以下に微細化することのできるパターン形成方法において、過度の架橋反応によるブリッジング、スカム等の現像残渣の発生、未溶解物の再付着を抑制し、下地レジストパターンや微細化（縮小）後のレジストパターンに影響を及ぼすことなく、また下地レジストパターン寸法やパターン配置に依存せず、更に現像剤の発泡等に起因する現像ムラの発生がなく、パターン寸法制御性を大きく改善することのできる被覆層現像用界面活性剤水溶液およびこの界面活性剤水溶液を用いるパターン形成方法を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意研究、検討を行った結果、従来で形成されたレジストパターンに被覆層をほどこし、レジストのパターンを太らせることにより微細化を行うパターン形成方法において、特定の構造を有する界面活性剤を含む水溶液を現像剤として用いた場合、ブリッジングやスカムといった現像欠陥やパターン欠陥の発生を抑制することがで

き、かつパターン微細化の際の寸法制御性が優れていることを見出し、本発明を成したものである。

【0009】すなわち、本発明は、以下の構成からなる被覆層現像用界面活性剤水溶液およびパターン形成方法である。

(1) 界面活性剤および水または水と有機溶剤の混合物からなる被覆層現像用界面活性剤水溶液において、前記界面活性剤がN-アシルサルコシネート、N-アシル-N-メチルアラニネート、N-アシルタウリネート、N-アシル-N-メチルタウリネート、脂肪酸アルキロールアミドおよび脂肪酸アルキロールアミドポリオキシエチレン付加物から選ばれた少なくとも1種からなることを特徴とする被覆層現像用界面活性剤水溶液。

(2) 上記(1)の被覆層現像用界面活性剤水溶液において、界面活性剤中のアシル基の炭素原子数が10~14であることを特徴とする被覆層現像用界面活性剤水溶液。

【0010】(3) 上記(1)または(2)の被覆層現像用界面活性剤水溶液において、界面活性剤が、N-ラウロイルサルコシネート、N-ラウロイル-N-メチルアラニネート、N-ラウロイルタウリネートおよびN-ラウロイル-N-メチルタウリネートから選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする被覆層現像用界面活性剤水溶液。

(4) 上記(1)の被覆層現像用界面活性剤水溶液において、N-アシルサルコシネート、N-アシル-N-メチルアラニネート、N-アシルタウリネートおよびN-アシル-N-メチルタウリネートの対イオンが有機アミンまたは有機アミン塩であることを特徴とする被覆層現像用界面活性剤水溶液。

【0011】(5) 上記(1)または(2)の被覆層現像用界面活性剤水溶液において、脂肪酸アルキロールアミドおよび脂肪酸アルキロールアミドポリオキシエチレン付加物中の脂肪酸の炭素数は6~22であり、アルキロール基の炭素数は1~3であり、脂肪酸アルキロールアミドポリオキシエチレン付加物中のポリオキシエチレン鎖の繰り返し単位数は10以下であることを特徴とする被覆層現像用界面活性剤水溶液。

(6) 上記(1)~(5)のいずれかの被覆層現像用界面活性剤水溶液において、界面活性剤の濃度が0.01~10.0重量パーセントであることを特徴とする被覆層現像用界面活性剤水溶液。

【0012】(7) 上記(1)~(6)のいずれかの被覆層現像用界面活性剤水溶液において、有機溶剤が、炭素原子数1~8の飽和または不飽和アルコール、水酸基数が2または3の飽和多価アルコール、炭素原子数1~3の飽和または不飽和アルキルアミン、炭素原子数1~3の飽和または不飽和アルカノールアミンから選ばれた少なくとも1種からなることを特徴とする被覆層現像用界面活性剤水溶液。

(8) 上記(1)~(7)のいずれかの被覆層現像用界面活性剤水溶液において、水と有機溶剤の混合物の水：有機溶剤の混合比が80：20~99：1であることを特徴とする被覆層現像用界面活性剤水溶液。

【0013】(9) レジストパターンに被覆層を施し、被覆層の架橋によりレジストパターンを太らせ、未架橋被覆層を現像剤により除去することによりパターンを実効的に微細化するパターン形成方法において、現像剤として上記(1)~(8)のいずれかの被覆層現像用界面活性剤水溶液を用いることを特徴とするパターン形成方法。

【0014】以下、本発明を更に詳細に説明する。本発明の界面活性剤水溶液においては、界面活性剤として、N-アシルサルコシネートまたはN-アシル-N-メチルアラニネートまたはN-アシルタウリネートまたはN-アシル-N-メチルタウリネートまたは脂肪酸アルキロールアミドまたは脂肪酸アルキロールアミドポリオキシエチレン付加物が用いられる。これら界面活性剤において、界面活性剤中のアシル基としては、炭素原子数が10~14のアシル基が好ましい。

【0015】本発明の界面活性剤水溶液に好ましく用いることができる界面活性剤を例示すると、N-アシルサルコシネートとしては、例えばヤシ油脂肪酸サルコシネート、ラウロイルサルコシネート、ミリストイルサルコシネート、オレオイルサルコシネートなどが挙げられ、N-アシル-N-メチルアラニネートとしては、例えばヤシ油脂肪酸メチルアラニネート、ラウロイルメチルアラニネート、ミリストイルメチルアラニネート、オレオイルメチルアラニネートなどが挙げられ、N-アシルタウリネートとしては、例えばN-ラウロイルタウリネート、N-ミリストイルタウリネート、N-オレオイルタウリネートなどが挙げられ、N-アシル-N-メチルタウリネートとしては、例えばN-ラウロイル-N-メチルタウリネート、N-ミリストイル-N-メチルタウリネート、N-オレオイル-N-メチルタウリネートなどが挙げられ、脂肪酸アルキロールアミドおよび脂肪酸アルキロールアミドポリオキシエチレン付加物としては、例えばヤシ油脂肪酸モノエタノールアミド、ヤシ油脂肪酸ジエタノールアミド、ラウリン酸モノエタノールアミド、ラウリン酸ジエタノールアミド、ミリスチン酸モノエタノールアミド、ミリスチン酸ジエタノールアミド、ステアリン酸モノエタノールアミド、ステアリン酸ジエタノールアミド、パルミチン酸モノエタノールアミド、パルミチン酸ジエタノールアミド、オレイン酸モノエタノールアミド、オレイン酸ジエタノールアミド、パーム核油脂肪酸モノエタノールアミド、パーム核油脂肪酸ジエタノールアミド、ラウリン酸モノイソプロパノールアミド、ミリスチン酸モノイソプロパノールアミド、ステアリン酸モノイソプロパノールアミド、パルミチン酸モノイソプロパノールアミド、オレイン酸モノイソプロパ

ノールアミド、バーム核油脂脂肪酸モノイソプロパノールアミドおよびこれらのポリオキシエチレン付加物などが挙げられる。

【0016】これら界面活性剤のうち、N-アシルサルコシネート、N-アシル-N-メチルアラニネート、N-アシルタウリネートおよびN-アシル-N-メチルタウリネートについてはアシル基部分がラウロイル基であるものが、脂肪酸アルキロールアミドや脂肪酸アルキロールアミドポリオキシエチレン付加物については脂肪酸中のアシル基部分がラウロイル基であるものが好ましく、具体的にはN-ラウロイルサルコシネート、N-ラウロイル-N-メチルアラニネート、N-ラウロイルタウリネート、N-ラウロイル-N-メチルタウリネート、ラウリン酸モノエタノールアミドまたはラウリン酸ジエタノールアミドなどがより好ましいものである。

【0017】また、これら界面活性剤のうち、N-アシルサルコシネート、N-アシル-N-メチルアラニネート、N-アシルタウリネートおよびN-アシル-N-メチルタウリネートについては対イオンは塩基イオンであればいずれのものでもよいが、有機アミンまたは有機アミン塩が好ましい。本発明で用いられる界面活性剤の対イオンとして用いられる有機アミンを例示すると、例えばモノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルエタノールアミン、N-エチルエタノールアミンのようなアルカノールアミンやモノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミンのようなアルキルアミンが挙げられる。また、有機アミン塩としては、例えばテトラメチルアンモニウムハイドロオキシド、テトラエチルアンモニウムハイドロオキシドなどが挙げられる。

【0018】また、これら界面活性剤は、単独または2種以上混合して使用することができ、その配合量は均一な水溶液になればいかなる配合量でも構わないが、より効果的であるのは本発明の界面活性剤水溶液全量に対し0.01~10.0重量パーセントであり、更に好ましくは0.1~5.0重量パーセントである。

【0019】本発明で用いられる界面活性剤は、蒸留、塩析、再結晶、イオン交換処理、限外ろ過による脱塩処理、フィルター処理、各種吸着処理等により有機不純物、金属イオン、塩素イオンなどを除去したものが好ましい。ただし、防腐蚀性等を考慮し、パラベン等の防腐剤を添加し使用することは可能である。

【0020】本発明の界面活性剤水溶液の溶剤としては水が望ましいが、界面活性剤の溶解性が低い場合、起泡性が高い場合あるいはパターン上への広がりが悪い場合は水溶性の有機溶剤を混合することも可能である。この有機溶剤としては水溶性であれば制限はないが、より効果的であるのは、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノールなどの炭素原子数1~8の飽和または不飽和アルコール、エチレングリコール、ジエチレ

ングリコール、グリセロールなどの2~3価の飽和多価アルコール、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、エタノールアミン、ジエタノールアミンなどのC<sub>1</sub>~C<sub>8</sub>の飽和又は不飽和アルキルアミン、テトラメチルアンモニウム塩などのアルキルアミン塩およびこれらの2種以上の混合物である。また、これら有機溶剤の混合濃度は水と混和する範囲であれば特に制限はないが、好ましくは本発明の界面活性剤水溶液全量に対し1.0~20.0重量パーセントであり、更に好ましくは1.0~5.0重量パーセントである。

【0021】本発明の界面活性剤および有機溶剤を溶解させるための水は、水であれば特に制限はなく、蒸留、イオン交換処理、フィルター処理、各種吸着処理等により有機不純物、金属イオン、塩素イオンを除去したものが好ましい。更に、本発明の界面活性剤水溶液は、上記と同様の不純物除去処理を行ったものが好ましく、液中にはクォーターミクロンサイズ以上の固形物が存在しないものが望ましい。

【0022】また、本発明の界面活性剤水溶液を用いての被覆層の現像にあたっては、従来から公知のレジストの現像方法と同様な方法をとることができ、また現像装置も従来レジストの現像の際に用いられている現像装置を用いることができる。一般的には、バドル現像やシャワー現像といった方法でソフトインパクトノズルなどの現像ノズルを用いて現像処理を行い、現像操作後はレジストパターン表面及び内部に残存した界面活性剤を純水にてリンス処理する方法がとられる。ここで、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール、トリエチルアミンなどの有機アミン及びテトラメチルアンモニウム塩などの有機アミン塩などを純水に加えてリンスしても良い。更に、これらの現像処理後はパターン中の水分を除去するためにベーク処理を行っても良い。

【0023】また、本発明の界面活性剤水溶液を更に有効に使用するためには、液温やノズルからの吐出圧力及び吐出時間、現像容器中の湿度や温度を適当な範囲で管理することが望ましい。

【0024】本発明の被覆層現像用界面活性剤水溶液が有効に働く被覆層用樹脂組成物は、これまでに報告されている被覆層形成用樹脂組成物であれば特に限定されず、クリアントジャパン社製AZ R200などが市販品として挙げられ、容易に入手することが出来る。

【0025】

【実施例】以下、本発明を実施例および比較例により更に具体的に説明するが、本発明の態様はこれらの実施例にのみ限定されるものではない。

【0026】界面活性剤水溶液の調製

以下の割合（重量）で各成分を混合し、十分に攪拌、溶解した後、0.1μmのフィルターで濾過し、界面活性剤水溶液AおよびBを調整した。

界面活性剤水溶液A

N-ラウロイルサルコシントリエタノールアミン	5.0
水	95.0

界面活性剤水溶液B

N-ラウロイル-N-メチルアラニントリエタノールアミン	5.0
水	95.0

【0027】比較現像液

上記界面活性剤水溶液AおよびBの比較現像液として、市販品であるクラリアントジャパン社製AZ R2デベロッパー（界面活性剤を含有しない有機溶剤水溶液）（なお、AZは登録商標、以下同じ）を用いた。また、他の比較現像液として、本発明の界面活性剤とは異なる界面活性剤を含有する水溶液である、クラリアントジャパン社製AZ 600MIFおよびAZ AQUATARAを用いた。

【0028】ラインアンドスペースおよびコンタクトホールパターンの形成

ポジ型感光性樹脂組成物であるクラリアントジャパン社製AZ DX5400Pを東京エレクトロン社製スピコーター（MK-V）にて、HMDS処理した6インチシリコンウェハーに塗布し、90℃、60秒間ホットプレートにてプリベークを行い、約0.54μmのレジスト膜を形成した。次いで、KrFレーザー（248nm）の露光波長を有する露光装置（キャノン社製FPA-3000EX5、NA=0.63）を用いて、種々のラインアンドスペース幅のそろったパターンを用い露光し、110℃、90秒間ホットプレートにてポストエクスポージャーベーク（PEB）を行った後、クラリアントジャパン社製アルカリ現像液（AZ 300MIFデベロッパー、2.38重量%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液）で23℃の条件下で1分間スプレーバドル現像してポジ型レジストパターンを得た。

【0029】コンタクトホールパターンの形成

ポジ型感光性樹脂組成物であるクラリアントジャパン社製AZ DX3200SCを東京エレクトロン社製スピコーター（MK-V）にて、HMDS処理した6インチシリコンウェハーに塗布し、80℃、90秒間ホットプレートにてプリベークを行い、約0.76μmのレジスト膜を形成した。次いで、KrFレーザー（248nm）の露光波長を有する露光装置（キャノン社製FPA-3000EX5、NA=0.63）を用いて、種々のホール径のそろったパターンを用い露光し、110℃、60秒間ホットプレートにてポストエクスポージャーベーク（PEB）を行った後、クラリアントジャパン社製アルカリ現像液（AZ 300MIFデベロッパー、2.38重量%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液）で23℃の条件下で1分間スプレーバドル現像して

ポジ型レジストパターンを得た。

【0030】実施例1、2、比較例1

上記で得られたラインアンドスペースパターンおよびコンタクトホールパターン上に、クラリアントジャパン社製AZ R200を東京エレクトロン社製スピコーター（MK-V）で塗布し、85℃、70秒間ホットプレートにてベークを行い、約0.4μmの水溶性樹脂膜を形成した。次いで115℃、70秒間ホットプレートにてミキシングベークを行い、水溶性樹脂膜の架橋反応を進行させた後、上記界面活性剤水溶液A、B及びAZ R2デベロッパーを用いて23℃の条件下で1分間バドル現像処理を行い、未架橋層を剥離し、ラインアンドスペースパターンおよびコンタクトホールパターン上に水溶性樹脂膜の架橋不溶化層を形成した。さらに、110℃、70秒間ホットプレートにて乾燥のためにベーク処理をおこなった。得られた縮小パターンについて、以下のようにして寸法縮小評価および現像残渣物発生評価を行った。結果を表1に示す。

【0031】寸法縮小評価

日立製作所社製高精度外観寸法評価装置（S-9200）にて、不溶化層形成前後においてラインアンドスペースパターンのスペース幅及びホールパターンのホール径の測長を行い、次式により縮小率を算出し、この値により寸法の縮小評価を行った。

$$\text{縮小率 (\%)} = \{ [ (\text{不溶化層形成前の寸法}) - (\text{不溶化層形成後の寸法}) ] / (\text{不溶化層形成前の寸法}) \} \times 100$$
【0032】現像残渣物発生評価

日立製作所社製高精度外観寸法評価装置（S-9200）を用い、不溶化層形成前後においてシリコンウェハ全面を使用して100点ずつ観察し、ブリッジングやスカム等の現像残渣物が発生した箇所数を計数し、この数により現像残渣物の発生評価を行った。なお、図1および図2に、現像残渣を有するコンタクトホールパターンおよびラインアンドスペースパターンの一例を示すが、上記現像残渣物の発生の確認においては、発生程度は問題とせず、極僅かでも現像残渣が発生していることが確認された場合は、一つの残渣発生箇所として数えた。

【0033】

【表1】

パターン種	実施例 比較例 No.	界面活性剤 水溶液種	パターン寸法(μm)		縮小率 (%)	現像残渣物の 発生個数 (点/100点)
			縮小前	縮小後		
コンタクトホール	実施例1	A	0.219	0.137	37.4	0
	実施例2	B	0.221	0.142	35.7	2
	比較例1	R2デベロッパ-	0.219	0.151	31.1	48
ラインアンドスペース	実施例1	A	0.221	0.126	43.0	1
	実施例2	B	0.220	0.132	40.0	0
	比較例1	R2デベロッパ-	0.220	0.142	35.5	100

【0034】上記表1から、本発明の被覆層現像用界面活性剤水溶液は、パターン欠陥の発生を抑制することができ、かつ縮小寸法制御性が高いことが分かる。

【0035】実施例3、4、比較例2、3、4（発泡性の評価1）

上記で得られたラインアンドスペースパターンおよびコンタクトホールパターン上に、水溶性樹脂を東京エレクトロン社製スピンコーター（MK-V）で塗布し、85℃、70秒間ホットプレートにてベークを行い、約0.4μmの水溶性樹脂膜を形成した。次いで、115℃、70秒間ホットプレートにてミキシングベークを行い、水溶性樹脂膜の架橋反応を進行させた後、上記界面活性剤水溶液A、B、R2デベロッパ-、AZ 600MIFおよびAZ AQUATARを23℃の条件下でパターン上に展開し、この時に生じる気泡を目視にて確認した。結果を、表2の「ウェハ上での発泡性」の欄に示す。

【0036】なお、発泡性の評価1は以下の基準に基づ\*

界面活性剤 水溶液類	ウェハ上での発泡性	振とうによる発泡性 (時間)
A	低（実施例3）	0.5（実施例5）
B	低（実施例4）	1.0（実施例6）
R2デベロッパ-	なし（比較例2）	0（比較例5）
AZ 600MIF	低（比較例3）	0.5（比較例6）
AZ AQUATAR	高（比較例4）	24.0（比較例7）

【0039】表2から、本発明の界面活性剤水溶液は、従来現像剤として用いられている界面活性剤水溶液と同等あるいはそれ以下の発泡性を示すことが分かる。

【発明の効果】以上詳述したように、従来の方法で形成されたレジストパターンに被覆層をほどこし、レジストパターンを太らせることにより、トレンチパターンやホールパターンを実効的に微細化することのできるパターン形成方法において、現像剤として本発明の界面活性剤水溶液を用いることにより、現像残渣やパターン欠陥の発生を抑制でき、またパターン微細化の際の寸法制御性

\*いて行われた。すなわち、ウェハ全面に微細な気泡が発生している場合を「高」とし、ウェハ端部に微細な気泡が一部発生している場合（ウェハ全面に対して10%未満の面積を占める場合）を「中」とし、微細な気泡が極僅かに発生している場合を「低」とした。

【0037】実施例5、6、比較例5、6、7（発泡性の評価2）

界面活性剤水溶液の発泡性の評価を、上記発泡性の評価1とは異なる次の方法で行った。すなわち、50mlの透明なガラス容器に約12gの上記界面活性剤水溶液A、B、R2デベロッパ-、AZ 600MIFおよびAZ AQUATARを分取し、タッチミキサーにて30秒間強撹拌した後、気泡が完全に消失する時間を目視で確認した。結果を、表2の「振とうによる発泡性」の欄に示す。

【0038】

【表2】

に優れた被覆層を形成することができる。さらに、近年の高集積度の半導体素子製造において、大型の設備の投資をすることなく、微細加工を歩留まりよく達成することができる。

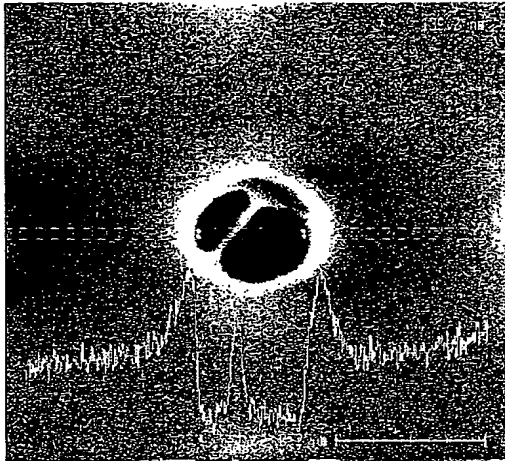
【図面の簡単な説明】

【図1】現像残渣が存在するコンタクトホールパターンの顕微鏡写真。

【図2】現像残渣が存在するラインアンドスペースパターンの顕微鏡写真。



【図1】



【図2】

